

SILICONE-BASED RESIN COMPOSITION

Publication number: JP10245482

Publication date: 1998-09-14

Inventor: YOTSUYANAGI YOSHIHIKO; KANEMURA ATSUSHI

Applicant: KONISHI KK

Classification:

- International: C08G65/336; C08G65/48; C08K5/54; C08K5/541;
C08K5/544; C08L71/00; C08L71/02; C08G65/00;
C08K5/00; C08L71/00; (IPC1-7): C08L71/02;
C08G65/48; C08K5/54

- European:

Application number: JP19970048147 19970303

Priority number(s): JP19970048147 19970303

Report a data error here

Abstract of JP10245482

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a silicone-based resin composition safe and friendly to the environment, bondable in an extremely short time, showing excellent storage stability in preservation, by compounding a silicone-based resin with a tin-based catalyst and a specific alkoxysilane.

SOLUTION: This composition is obtained by compounding (A) a silicone-based resin, which is a silicone resin prepared by urethane forming reaction of (i) a polyoxypropylenepolyol having 500-30,000 number-average molecular weight with (ii) an isocyanate substituted type trialkoxysilane compound containing one isocyanate group in the molecule, and comprises a main chain substantially composed of a polyoxypropylene and a group of the formula (R is a 1-4C alkyl; (n) is 1-5) bonded to the end of the main chain with (B) a curing catalyst and (C) an amino group-substituted alkoxysilane. A polyoxypropylenediol having 5,000-20,000 number-average molecular weight is preferably used as the component (i).

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-245482

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月14日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 L 71/02

C 0 8 L 71/02

C 0 8 G 65/48

C 0 8 G 65/48

C 0 8 K 5/54

C 0 8 K 5/54

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平9-48147

(22) 出願日 平成9年(1997) 3月3日

(71) 出願人 000105648

コニシ株式会社

大阪府大阪市中央区道修町1丁目6番10号

(72) 発明者 四柳 嘉彦

大阪府大阪市鶴見区鶴見4丁目7番9号

コニシ株式会社大阪研究所内

(72) 発明者 金村 淳志

大阪府大阪市鶴見区鶴見4丁目7番9号

コニシ株式会社大阪研究所内

(74) 代理人 弁理士 三枝 英二 (外4名)

(54) 【発明の名称】 シリコーン系樹脂組成物

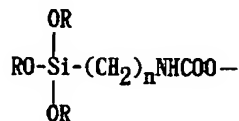
(57) 【要約】

【課題】 本発明は、貯蔵安定性に優れ、しかも常温においてごく短時間で硬化が可能なシリコーン系樹脂組成物を提供することを課題とする。

【解決手段】 本発明のシリコーン系樹脂組成物は、

(1) 特定分子量のポリオキシプロピレンポリオールとイソシアネート置換型トリアルコキシシラン化合物とのウレタン化反応により得られたシリコーン樹脂であって、主鎖が実質的にポリオキシプロピレンからなり、主鎖の分子末端に基

【化1】



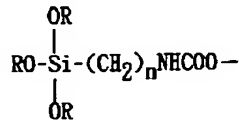
が結合したシリコーン系樹脂、(2) 硬化触媒及び

(3) アミノ基置換アルコキシシラン類が配合されたものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) 数平均分子量が500～30000であるポリオキシプロピレンポリオールと分子内に1個のイソシアネート基を有するイソシアネート置換型トリアルコキシシラン化合物とのウレタン化反応により得られたシリコーン樹脂であって、主鎖が実質的にポリオキシプロピレンからなり、主鎖の分子末端に基

【化1】



〔RはC₁₋₄のアルキル基を、nは1～5の整数を示す。〕が結合しているシリコーン系樹脂、(2) 硬化触媒及び(3) アミノ基置換アルコキシシラン類が配合されたシリコーン系樹脂組成物。

【請求項2】 シリコーン系樹脂が、ポリオキシプロピレンポリオールとして数平均分子量5000～20000のポリオキシプロピレンジオールを用いて得られるシリコーン系樹脂である請求項1記載のシリコーン系樹脂組成物。

【請求項3】 シリコーン系樹脂が、ポリオキシプロピレンポリオールとして数平均分子量5000～20000のポリオキシプロピレンジオール100重量部と数平均分子量500～30000のポリオキシプロピレンポリオール（数平均分子量5000～20000のポリオキシプロピレンジオールを除く）1～200重量部との混合物を用いて得られるシリコーン系樹脂である請求項1記載のシリコーン系樹脂組成物。

【請求項4】 シリコーン系樹脂が、分子内に1個のイソシアネート基を有するイソシアネート置換型トリアルコキシシラン化合物としてγ-イソシアネートアルキルトリメトキシシランを用いて得られるシリコーン系樹脂である請求項1記載のシリコーン系樹脂組成物。

【請求項5】 シリコーン系樹脂が、分子内に1個のイソシアネート基を有するイソシアネート置換型トリアルコキシシラン化合物としてγ-イソシアネートアルキルトリメトキシシランを用いて得られるシリコーン系樹脂である請求項2記載のシリコーン系樹脂組成物。

【請求項6】 シリコーン系樹脂が、分子内に1個のイソシアネート基を有するイソシアネート置換型トリアルコキシシラン化合物としてγ-イソシアネートアルキルトリメトキシシランを用いて得られるシリコーン系樹脂である請求項3記載のシリコーン系樹脂組成物。

【請求項7】 硬化触媒がスズ系硬化触媒である請求項1～請求項6記載のシリコーン系樹脂組成物。

【請求項8】 アミノ基置換アルコキシシラン類がN-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメト

キシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン及びγ-アミノプロピルメチルジメトキシシランからなる群より選ばれた少なくとも1種である請求項7記載のシリコーン系樹脂組成物。

【請求項9】 シリコーン系樹脂組成物100重量部に、硬化触媒を0.1～10重量部、アミノ基置換アルコキシシラン類を0.1～15重量部配合する請求項1～6に記載のシリコーン系樹脂組成物。

10 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、シリコーン系樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】現在1液常温硬化型で瞬間接着剤として市販されるものは、シアノアクリル酸エステルを主成分とするものである。これはα-シアノアクリレート系接着剤と呼ばれ、広範な用途に使用されている。シアノアクリル酸エステルは、分子内にシアノ基を有する低分子化合物で、空気中の水分によってごく短時間で重合する性質を有している。シアノアクリル酸エステルは使用条件により数秒から1分程度で被着体を接着できるため、瞬間接着剤と称されている。しかしながら、シアノアクリル酸エステルは、分子内にシアノ基を有する低分子化合物であるため、粘膜刺激性が強く、また引火性もあり、それ故にいわゆる危険・有害性は解決すべき問題点として未解決のまま残されている。更にこの接着剤は被着体によっては数秒で接着してしまうため、接着対象物のズラシによる位置決め調節等の接着作業の自在性が得難く、極めて限られた使用条件で用いなければならないという難点を有していた。

【0003】一方、危険・有害性の少ない高分子化合物を用いた1液常温硬化型接着剤は、主に湿気硬化によって液状ポリマーが架橋する性質を利用したもので、現在各種の反応性ポリマー素材を利用したタイプが市販されているが、硬化に至る時間は数10分から数時間必要とし、α-シアノアクリレート系接着剤のようにごく短時間で接着を可能とするものは、全く見当たらないのが現状である。

40 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、危険・有害性が高く且つ使用条件によっては文字通り瞬間に接着してしまうためズラシ作業等が弊害となるα-シアノアクリレート系接着剤に代る安全で環境にやさしく、ごく短時間で接着できると共に、保存時には優れた貯蔵安定性を発現できる液状ポリマー型1液常温硬化型接着剤を開発することを課題とする。

【0005】

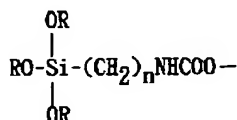
【課題を解決するための手段】本発明者は、斯かる課題を解決するために、鋭意研究を重ねる内、下記に示す特

定のシリコン系樹脂が上記所望の性質を備えていることを見出した。しかしながら、残念なことに、斯かるシリコン系樹脂に通常の硬化触媒であるスズ系触媒を配合して接着剤を調製した場合に、スズ系触媒のために貯蔵安定性が著しく損なわれて接着剤溶液の粘度が顕著に増大し、所望の液状ポリマー型1液常温硬化型接着剤にはなり得ないことも判明した。本発明者は、引続き研究を重ねた結果、シリコン系樹脂に通常の硬化触媒であるスズ系触媒と共にアミノ基置換アルコキシシラン類を配合した場合には、接着剤溶液の粘度の増大が回避でき、速硬化性を有していると同時に優れた貯蔵安定性をも備えた所望の液状ポリマー型1液常温硬化型接着剤が得られることを見出した。本発明は、斯かる知見に基づき完成されたものである。

【0006】即ち、本発明は、(1) 数平均分子量が500～30000であるポリオキシプロピレンポリオールと分子内に1個のイソシアネート基を有するイソシアネート置換型トリアルコキシシラン化合物とのウレタン化反応により得られたシリコン樹脂であって、主鎖が実質的にポリオキシプロピレンからなり、主鎖の分子末端に基

【0007】

【化2】



【0008】[RはC₁₋₄のアルキル基を、nは1～5の整数を示す。]が結合したシリコン系樹脂、(2) 硬化触媒及び(3) アミノ基置換アルコキシシラン類が配合されたシリコン系樹脂組成物に係る。

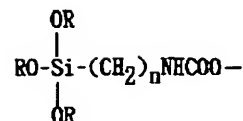
【0009】本発明のシリコン系樹脂は、安全で環境にやさしく、ごく短時間で接着でき、しかもブラス作業等の弊害がない液状ポリマー型1液常温硬化型接着剤の樹脂成分になり得るものである。

【0010】特にポリオキシプロピレンポリオールとして数平均分子量5000～20000のポリオキシプロピレンジオールを用いた場合には、上記の特性、特に貯蔵安定性がより一層改善されたシリコン系樹脂組成物が得られることを見出した。

【0011】従って、本発明によれば、(1) 数平均分子量が5000～20000であるポリオキシプロピレンジオールと分子内に1個のイソシアネート基を有するイソシアネート置換型トリアルコキシシラン化合物とのウレタン化反応により得られたシリコン樹脂であって、主鎖が実質的にポリオキシプロピレンからなり、主鎖の分子末端に基

【0012】

【化3】



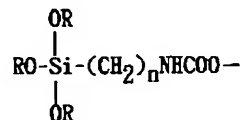
【0013】[RはC₁₋₄のアルキル基を、nは1～5の整数を示す。]が結合したシリコン系樹脂、(2) 硬化触媒及び(3) アミノ基置換アルコキシシラン類が配合されたシリコン系樹脂組成物が提供される。

【0014】また、数平均分子量が5000～20000であるポリオキシプロピレンジオールの一部を該ポリオキシプロピレンジオール以外のポリオキシプロピレンポリオールで置き換えても、上記と同様の効果が発現されることを見出した。

【0015】従って、本発明によれば、(1) 数平均分子量5000～20000のポリオキシプロピレンジオール100重量部及び数平均分子量500～30000のポリオキシプロピレンポリオール(数平均分子量5000～20000のポリオキシプロピレンジオールを除く)1～200重量部の混合物と分子内に1個のイソシアネート基を有するイソシアネート置換型トリアルコキシシラン化合物とのウレタン化反応により得られたシリコン樹脂であって、主鎖が実質的にポリオキシプロピレンからなり、主鎖の分子末端に基

【0016】

【化4】



【0017】[RはC₁₋₄のアルキル基を、nは1～5の整数を示す。]が結合したシリコン系樹脂、(2) 硬化触媒及び(3) アミノ基置換アルコキシシラン類が配合されたシリコン系樹脂組成物が提供される。

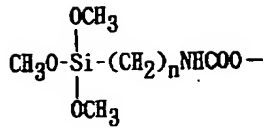
【0018】また、分子内に1個のイソシアネート基を有するイソシアネート置換型トリアルコキシシラン化合物としてγ-イソシアネートアルキルトリメトキシシランを用いれば、速硬化性が一段と優れたシリコン系樹脂組成物が得られることを見出した。

【0019】従って、本発明によれば、(1) 数平均分子量が500～30000であるポリオキシプロピレンポリオールとγ-イソシアネートアルキルトリメトキシシランとのウレタン化反応により得られたシリコン樹脂であって、主鎖が実質的にポリオキシプロピレンからなり、主鎖の分子末端に基

【0020】

【化5】

5

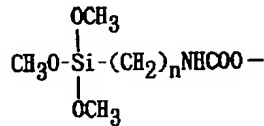


【0021】[nは1～5の整数を示す。]が結合したシリコン系樹脂、(2)硬化触媒及び(3)アミノ基置換アルコキシシラン類が配合されたシリコン系樹脂組成物が提供される。

【0022】また、本発明によれば、(1)数平均分子量が5000～20000であるポリオキシプロピレンジオールとγ-イソシアネートアルキルトリメトキシシランとのウレタン化反応により得られたシリコン樹脂であって、主鎖が実質的にポリオキシプロピレンからなり、主鎖の分子末端に基

【0023】

【化6】

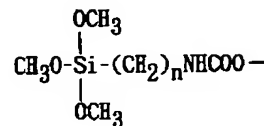


【0024】[nは1～5の整数を示す。]が結合したシリコン系樹脂、(2)硬化触媒及び(3)アミノ基置換アルコキシシラン類が配合されたシリコン系樹脂組成物が提供される。

【0025】また、本発明によれば、(1)数平均分子量が5000～20000であるポリオキシプロピレンジオール100重量部及び数平均分子量500～30000のポリオキシプロピレンポリオール(数平均分子量5000～20000のポリオキシプロピレンジオールを除く)1～200重量部の混合物とγ-イソシアネートアルキルトリメトキシシランとのウレタン化反応により得られたシリコン樹脂であって、主鎖が実質的にポリオキシプロピレンからなり、主鎖の分子末端に基

【0026】

【化7】



【0027】[nは1～5の整数を示す。]が結合したシリコン系樹脂、(2)硬化触媒及び(3)アミノ基置換アルコキシシラン類が配合されたシリコン系樹脂組成物が提供される。

【0028】シリコン反応性基がトリアルコキシシリル基であって、主鎖が実質的にポリオキシプロピレン構造である従来のシリコン系液状ポリマーは、例えば特公昭45-36319号公報、特公昭46-12154

6

公報、特公昭49-32673号公報、特開昭50-156599号公報、特開昭51-73561号公報、特開昭54-6096号公報等に記載されている各種の方法で製造されている。具体的には、①分子末端をアリル化してあるポリオキシプロピレンに対し、ヒドロキシトリメトキシシラン等のヒドロキシトリアルコキシシランをマイケル付加反応により合成する方法及び②分子末端にイソシアネート化してあるポリオキシプロピレンに対し、そのイソシアネート基と反応し得るN-フェニルγ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノ基置換型シラン系化合物、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のメルカプト基置換型シラン系化合物を用いて合成する方法である。しかしながら、このような従来公知の方法で合成した場合は、ポリマー合成に多大な時間、工程数、触媒の除去等の煩雑な操作を要するばかりでなく、本発明に用いる範囲のポリオキシプロピレンポリオールを出発原料としてシリコン系液状ポリマーを得ても、本発明のような所望のシリコン系樹脂を得ることはできない。

【0029】これに対して本発明で使用されるシリコン系樹脂は、上記従来法とは異なる方法により製造されるものである。即ち、本発明のシリコン系樹脂は、ポリオキシプロピレンポリオールが有する水酸基に対して分子内にイソシアネート置換型トリアルコキシシラン化合物を直接ウレタン化反応させることにより製造される。このような方法で得られるシリコン系樹脂を使用し、硬化触媒と共にアミノ基置換アルコキシシラン類を併用することにより始めて上記特性を備えた所望の液状ポリマー型1液常温硬化型接着剤を得ることができる。

【0030】

【発明の実施の形態】本発明のシリコン樹脂は、数平均分子量が500～30000であるポリオキシプロピレンポリオールと分子内に1個のイソシアネート基を有するイソシアネート置換型トリアルコキシシラン化合物とをウレタン化反応させることにより製造されるものである。

【0031】本発明において、ポリオキシプロピレンポリオールとはオキシプロピレンをユニットとしたポリマーポリオールであって、ウレタン原料として従来広く使用されている市販のものから数平均分子量が500～30000であるものを選べばよい。具体的にはポリオキシプロピレンジオール、ポリオキシプロピレントリオール、ポリオキシプロピレンテトラオール等のポリオキシプロピレンポリオール類、ポリオキシ(プロピレン・エチレン)共重合型ポリオール等のポリオキシプロピレンと他のアルキレンとの共重合型ポリオールで、オキシプロピレンのユニットが50モル%を超えるポリオール類(このポリオキシプロピレンと他のアルキレンとの共重合ポリオールにおいては、ブロック型ポリマーであって

も、ポリオキシプロピレンポリオールに他のアルキレンオキシドを付加させたものでも差し支えない)、及びポリオキシプロピレンポリオールをジイソシアネート類等でジャンピングさせることで高分子化した実質的なポリオキシプロピレンポリオール類を挙げることができる。本発明においては、これらのポリオキシプロピレンポリオールは、分子末端が水酸基であることが必要である。この内速硬化性と貯蔵安定性が優れるものは、数平均分子量が5000~20000のポリオキシプロピレンジオールであり、具体的にはブレミノール4010、ブレ

【0032】本発明において、イソシアネート置換型トリアルコキシシラン化合物とは、構造式が $\text{OCN}-(\text{CH}_2)_n-\text{Si}(\text{OR})_3$ で表わされる化合物である。ここで、 n は1~5の整数、 R は C_{1-4} のアルキル基(好ましくはメチル基又はエチル基)である。本発明で用いられるイソシアネート置換型トリアルコキシシラン化合物としては、具体的には γ -イソシアネートメチルトリメトキシシラン、 γ -イソシアネートエチルトリメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアネートブチルトリメトキシシラン、 γ -イソシアネートペンチルトリメトキシシラン、 γ -イソシアネートメチルトリエトキシシラン、 γ -イソシアネートエチルトリエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアネートブチルトリエトキシシラン、 γ -イソシアネートペンチルトリエトキシシラン等を例示できる。これらの中でも、 γ -イソシアネートメチルトリメトキシシラン、 γ -イソシアネートエチルトリメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアネートブチルトリメトキシシラン及び γ -イソシアネートペンチルトリメトキシシランが好ましく、 γ -イソシアネートプロピルトリメトキシシランが特に好ましい。

【0033】上記ポリオキシプロピレンポリオールとイソシアネート置換型トリアルコキシシラン化合物とをウレタン化反応させるに当たり、両者の配合割合としては特に限定されるものではないが、ポリオキシプロピレンポリオールの水酸基個数とイソシアネート置換型トリメトキシシラン化合物のイソシアネート基個数との比率(以下「 NCO/OH 比」と表記する)が通常0.6~1.2、好ましくは0.8~1.0の範囲となるように両者を配合するのがよい。具体的には、分子量500~30000の範囲から選択した1種のポリオキシプロピ

レンポリオールであれば該ポリオールの水酸基価を、また2種以上のポリオキシプロピレンポリオールであれば加重平均による混合ポリオールの水酸基価を算出し、このポリオール100重量部当たり、 NCO/OH 比が上記の範囲になるように反応させるべきイソシアネート置換型トリメトキシシラン化合物量を算出する。

【0034】ポリオールに対するイソシアネート置換型トリアルコキシシラン化合物量の決定に当っては、 NCO/OH 比が0.6より小さくなると、得られるシリコーン系樹脂の速硬化性が低下する傾向が生ずると共に、水酸基の残留により耐水性が低下する傾向が生じ、好ましくない。一方、逆に NCO/OH 比が1.2より大きくなると、イソシアネート置換型トリメトキシシラン化合物が残留するため、貯蔵安定性が低下する傾向が生じ、好ましくない。 NCO/OH 比が0.8~1.0の範囲となるように上記ポリオキシプロピレンポリオールとイソシアネート置換型トリアルコキシシラン化合物とを配合すると、速硬化性、貯蔵安定性、耐水性等が顕著に優れたシリコーン系樹脂を得ることができる。

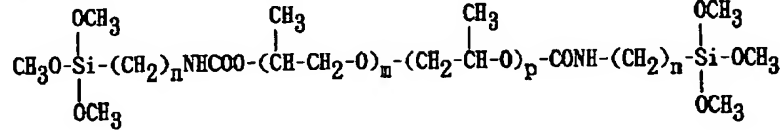
【0035】上記ウレタン化反応を行うに当たっては、上記ポリオキシプロピレンポリオール及びイソシアネート置換型トリアルコキシシラン化合物を所定量混合して、加熱下、例えば60~100℃で数時間攪拌すればよい。この反応は、窒素ガス等の不活性ガス中で反応を行うのが望ましい。またこの反応の初期乃至途中でウレタン化反応の促進のため微量のジブチルスズジラウレート等のウレタン重合触媒を添加してもよい。反応の完結は、 NCO/OH 比から算出した理論 NCO 量又は理論水酸基価量に近似したところを反応終点とすることで判断することができる。

【0036】ポリオキシプロピレンポリオールとして特定分子量のポリオキシプロピレンジオールと該ポリオキシプロピレンジオール以外のポリオキシプロピレンポリオールとの混合物を用いる場合には、この混合物をイソシアネート置換型トリアルコキシシラン化合物とウレタン化反応させて本発明のシリコーン系樹脂としてもよいし、特定分子量のポリオキシプロピレンジオールと該ポリオキシプロピレンジオール以外のポリオキシプロピレンポリオールとを各々個別にイソシアネート置換型トリアルコキシシラン化合物とウレタン化反応させ、得られるウレタン化合物を混合して本発明のシリコーン系樹脂としてもよい。特定分子量のポリオキシプロピレンジオールと該ポリオキシプロピレンジオール以外のポリオキシプロピレンポリオールとの混合割合は、前者100重量部当たり後者を5~200重量部とするのがよい。この範囲であれば、得られるシリコーン系樹脂の貯蔵安定性、速硬化性等の性質が損なわれることはない。

【0037】このようにして得られた本発明のシリコーン系樹脂の構造はシリコーン反応性基としてトリアルコキシシリル基を有し、シリコーン性反応基と主鎖の化学

結合部分にメチレンリンケージと1個のウレタン結合を有し、主鎖が実質的にポリオキシプロピレンとなるものである。

【0038】本発明のシリコン系樹脂の内、最も速硬化性で、貯蔵安定性が優れるシリコン系樹脂は、数平均分子量が5000～20000のポリオキシプロピレン*



【0040】[nは1～5の整数を示す。ポリオキシプロピレン構造部分はm+pに当り、m及びpは正の整数であって、86<m+p<344を満足する数である。]

尚、低分子量のポリオキシプロピレンジオールとジイソシアネート類でジャンピング反応させることで実質的に数平均分子量を5000～20000とした場合は、主鎖構造部分を相互に1個以上のウレタン結合等、エーテル結合以外の他の化学結合を介することがあるが、分子末端が水酸基であって、最終的にこのジャンピング化ポリオキシプロピレンジオールの水酸基とアーイソシアネートアルキルトリアルコキシシランのイソシアネート基の反応により、トリアルコキシシリル基を有するシリコン系樹脂が得られるのであれば、このシリコン系樹脂も本発明のシリコン系樹脂に包含される。

【0041】本発明のシリコン系樹脂組成物には、湿気との硬化を促進させるために硬化触媒が配合される。硬化触媒としては、従来公知のシラノール縮合触媒を広く使用することができる。その具体例としては、テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート等のチタン系エステル類；ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレエート、ジブチルスズジアセテート、オクチル酸スズ、ナフテン酸スズ、ラウリン酸スズ、フェルザチック酸スズ等のスズカルボン酸塩類；ジブチルスズオキサライドとフタル酸エステルとの反応物；ジブチルスズジアセチルアセトナート；アルミニウムトリアセチルアセトナート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテート等の有機アルミニウム化合物類；ジルコニウムテトラアセチルアセトナート、チタンテトラアセチルアセトナート等のキレート化合物類；オクチル酸鉛；ナフテン酸鉄；ビスマーストリス（ネオデカノエート）、ビスマーストリス（2-エチルヘキソエート）等のビスマース化合物等の金属系触媒を例示できる。これらの金属系触媒は単独で使用してもよく、2種類以上併用してもよい。

*ンジオールとアーイソシアネートアルキルトリメトキシシランとの反応により得られたポリマーで、次の化学式で表わされるものである。

【0039】

【化8】

更にラウリルアミン等の公知のアミン系触媒を使用してもよい。本発明では、上記硬化触媒の中でも、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレエート、ジブチルスズジアセテート、オクチル酸スズ、ナフテン酸スズ、ラウリン酸スズ、フェルザチック酸スズ等のスズカルボン酸塩類；ジブチルスズオキサライドとフタル酸エステルとの反応物；ジブチルスズジアセチルアセトナート等のスズ系触媒が特に好ましい。

【0042】上記硬化触媒は、シリコン系樹脂組成物100重量部中に0.1～10重量部、好ましくは0.5～5重量部、より好ましくは1～3重量部配合されるのがよい。

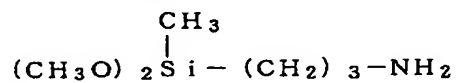
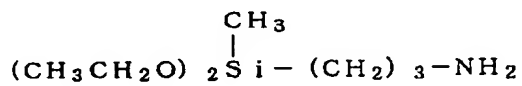
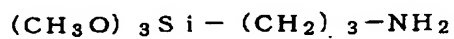
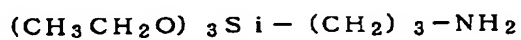
【0043】本発明のシリコン系樹脂組成物には、上記硬化触媒と共にアミノ基置換アルコキシシラン類（以下「アミノシラン類」と略記する場合がある）が配合される。アミノシラン類としては、従来公知のものを広く使用できる。その具体例としては、モノアミノシラン類、ジアミノシラン類、トリアミノシラン類、末端トリアルコキシシラン類、複合反応性アミノシラン類等が挙げられる。モノアミノシラン類としては、第一級アミン、第二級アミン、第三級アミン、第四級アンモニウム塩に大別できる。ジアミノシラン類としては、分子内に第一級アミン及び第二級アミンを1個ずつ有する化合物、分子内に第二級アミンを2個有する化合物等が例示できる。末端トリアルコキシアミノシラン類としては、両端がアルコキシシリル構造あって、分子内に第二級アミンを有する化合物等を例示できる。これら各種のアミノ基置換アルコキシシラン類の具体例を下記表1～表4に示す。更に複合反応性アミノシラン類としては、分子内に第二級アミノ基2個とスチレン性不飽和基とを有するアミノシラン類を例示でき、より具体的には分子内に1個以上のアミノ基（1級、2級、3級）とオレフィン性不飽和基とを有するアミノシランを例示できる。

【0044】

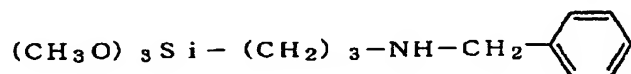
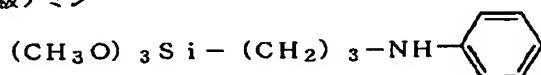
【表1】

モノアミノシラン類

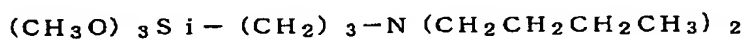
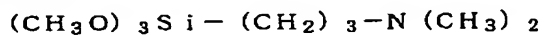
第一級アミン:



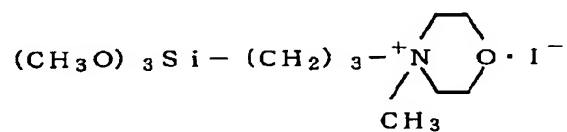
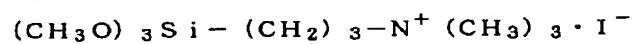
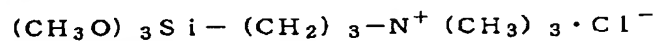
第二級アミン



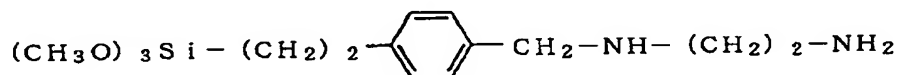
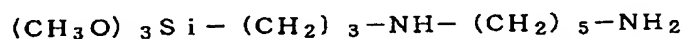
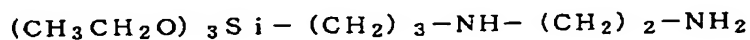
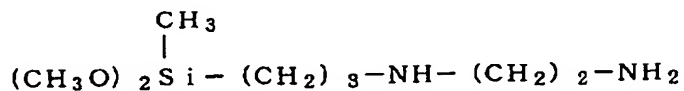
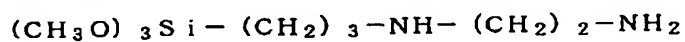
第三級アミン:



第四級アンモニウム塩



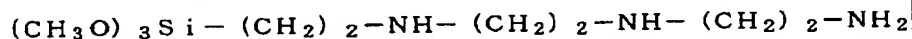
ジアミノシラン類



【0046】

20【表3】

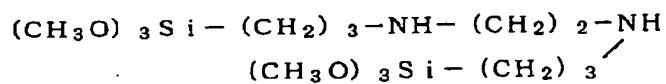
トリアミノシラン類



【0047】

※ ※【表4】

末端トリアルコキシアミノシラン類



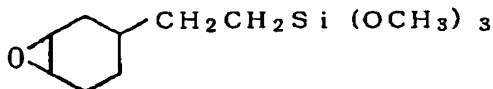
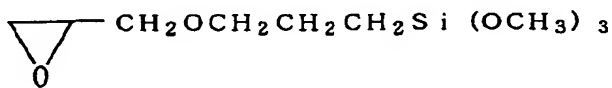
【0048】本発明で使用するアミノ基置換アルコキシシラン類は、上記アミノ基置換アルコキシシランにエポキシシラン化合物又はアクリロイルシラン化合物を反応させたものであってもよい。エポキシシラン化合物及

びアクリロイルシラン化合物の具体例を下記表5に示す。

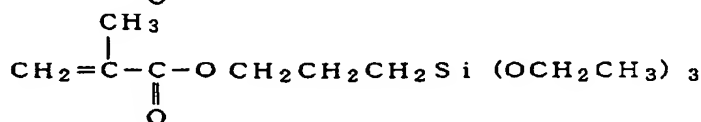
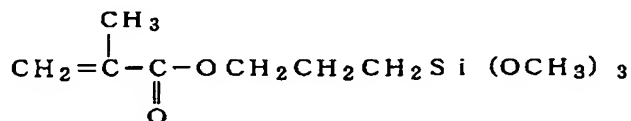
【0049】

【表5】

エポキシシラン化合物



アクリロイルシラン化合物



【0050】上記アミノ基置換アルコキシシランとエポキシシラン化合物又はメタクリルオキシシラン化合物との反応は、前者1モルに対して後者を0.2～5モルを混合し、室温～180℃の範囲で1～8時間攪拌することによって容易に行うことができる。

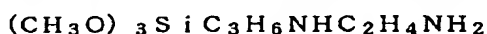
【0051】上記アミノ基置換アルコキシシラン類の中で好ましいものを示せば次の通りである。モノアミノシラン類及びジアミノシラン類の中で、分子末端のアミン*

20* が第一級アミンであり、アルコキシシリル基がトリメトキシシリル基、メチルジメトキシシリル基又はトリエトキシシリル基である化合物が、速硬化性を示す点で好ましい。特に好ましいアミノ基置換アルコキシシランを下記表6に示す。これらの化合物は、速硬化性と同時に、優れた貯蔵安定性を与える利点を有している。

【0052】

【表6】

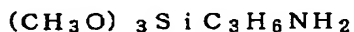
N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン



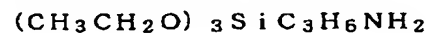
N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリエトキシシラン



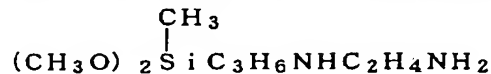
γ-アミノプロピルトリメトキシシラン



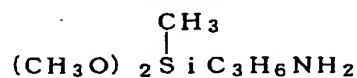
γ-アミノプロピルトリエトキシシラン



N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン



γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン



【0053】上記アミノシラン類は、シリコーン系樹脂 50 組成物100重量部中に0.1～15重量部、好ましく

は0.5～10重量部、より好ましくは1～5重量部配合されるのがよい。

【0054】また、本発明の樹脂組成物には、更に接着性、貯蔵安定性の改良のため、ビニルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤を配合することができる。

【0055】更に、本発明の樹脂組成物には、必要に応じてエポキシ樹脂とその硬化剤、充填材、可塑剤、粘性改良剤、その他添加剤等を適宜配合し得る。

【0056】エポキシ樹脂としては、従来公知のものを広く使用でき、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、テトラプロモビスフェノールAのグリシジルエーテル等の難燃型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールAプロピレンオキシド付加物のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ジグリシジル-p-オキシ安息香酸、フタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル等のフタル酸ジグリシジルエステル系エポキシ樹脂、m-アミノフェノール系エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタン系エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、各種脂環式エポキシ樹脂、N,N-ジグリシジルアニリン、N,N-ジグリシジル-o-トルイジン、トリグリシジルイソシアヌレート、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリン等の多価アルコールのグリシジルエーテル、ヒダントイン型エポキシ樹脂、石油樹脂等の不飽和重合体のエポキシ化物等を挙げることができる。これらのエポキシ樹脂の中でも、分子中にエポキシ基を少なくとも2個含有するものが、硬化に際し反応性が高く、また硬化物が3次元的網目を作り易い等の点から好ましい。更に好ましいエポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂及びフタル酸ジグリシジルエステル系エポキシ樹脂を例示できる。

【0057】エポキシ樹脂の硬化剤としては、従来公知のエポキシ樹脂用硬化剤を広く使用でき、例えばトリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジエチルアミノプロピルアミン、N-アミノエチルピペラジン、m-キシリレンジアミン、m-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、イソホロレンジアミン、2,4,6-トリス(ジメチルアミノ)メチル)フェノール等のアミン類、第3級アミン塩類、ポリアミド樹脂類、ケチミン類、アルジミン類、エナミン類等の潜伏性硬化剤、イミダゾール類、ジシアンジアミド類、三弗化硼素錯化合物類、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、ドデシル無水コハク酸、無水ピロメリット酸、無水クロレン酸等の無水カルボン酸類、アルコール類、フェノー

ル類、カルボン酸類等を挙げることができる。

【0058】充填材としては従来公知の充填材を広く使用でき、具体的にはフュームドシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸及びカーボンブラック等の充填材、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレー、クレー、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、酸化亜鉛、活性亜鉛華、水添ヒマシ油及びガラスバルーン等の充填材、石綿、ガラス繊維及びフィラメント等の繊維状充填材等を例示できる。

【0059】可塑剤としては、従来公知の可塑剤を広く使用でき、具体的にはフタル酸ジオクチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ブチルベンジル等のフタル酸エステル類；アジピン酸ジオクチル、コハク酸イソデシル、セバシン酸ジブチル、オレイン酸ブチル等の脂肪族カルボン酸エステル；ペンタエリスリトールエステル等のグリコールエステル類；リン酸トリオクチル、リン酸トリクレジル等のリン酸エステル類；エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジル等のエポキシ可塑剤；塩素化パラフィン等を、1種単独で又は2種以上の混合物で使用できる。また、ポリオキシプロピレンモノオール、ポリオキシプロピレンジオール及びその末端変性物等も使用し得る。末端変性物には、例えば、末端水酸基をアルコキシ基、アルケニルオキシ基に変性した化合物やウレタン結合、エステル結合、尿素結合又はカーボネート結合を介して炭化水素基で封鎖された化合物等が挙げられる。

【0060】粘性改良剤としては、ジベンジリデンソルビトール、トリベンジリデンソルビトール等のゲル化剤、アマイドワックス等の脂肪酸アミド化物を例示できる。

【0061】その他の添加剤としては、例えば顔料、各種の老化防止剤、紫外線吸収剤等が挙げられる。

【0062】本発明のシリコン系樹脂組成物中に配合される上記各成分の配合割合は、特に制限されるものではないが、通常シリコン系樹脂100重量部当たり、エポキシ樹脂を1～100重量部（好ましくは10～100重量部）、エポキシ樹脂の硬化剤をエポキシ樹脂100重量部当たり1～200重量部（好ましくは50～100重量部）、充填材を0.1～200重量部、可塑剤を1～50重量部、粘性改良剤を0.1～10重量部程度配合するのがよい。

【0063】

【実施例】以下、実施例を掲げて本発明をより一層明らかにする。尚、以下において「部」とあるのは「重量部」、「%」とあるのは「重量%」を意味する。

【0064】製造例1

攪拌機、滴下ロート、還流管、温度計、窒素気流装置、減圧装置を備えた2リットルの四つ口セパラブルフラスコに、ポリオキシプロピレンジオール（数平均分子量

(以下「Mn」と略記) = 10000、水酸基価(以下「OHV」と略記) = 11.2、1分子当りの水酸基個数2個、商品名プレミノール4010、旭硝子(株)製)を1000部仕込み、100℃にて10~20mmHgにて1時間減圧蒸留を行って脱水し、これを50℃まで冷却し、NCO/OH = 1.0となるようにγ-イソシアネートプロピルトリメトキシシランを40.9部投入し、窒素気流下で昇温させ、80~90℃にて攪拌を8時間続け、NCO含有率を測定したところ、0.03% (理論値0%) となっていたので、冷却後取り出し、このシリコーン系液状ポリマーの粘度210Pa・s/23℃であった。これを本発明の改質変成シリコーンAとする。

【0065】製造例2

製造例1と同様の装置と方法で、製造例1に用いたポリオールに代りにポリオキシプロピレンジオール(Mn = 4000、OHV = 29.5、1分子当りの水酸基個数2個、商品名プレミノール4002、旭硝子(株)製)を1000部当り、NCO/OH = 1.0となるようにγ-イソシアネートプロピルトリメトキシシランを107.7部投入し、同条件で反応後NCO含有率0.07%、粘度76Pa・s/23℃の液状ポリマーを得た。これを本発明の改質変成シリコーンBとする。

【0066】製造例3

製造例1と同様の装置と方法で、製造例1に用いたポリオールに代りにポリオキシプロピレントリオール(Mn = 10000、OHV = 16.8、1分子当りの水酸基個数3個、商品名プレミノール3010、旭硝子(株)製)を1000部当り、NCO/OH = 1.0となるようにγ-イソシアネートプロピルトリメトキシシランを71.9部投入し、同条件で反応後NCO含有率0.06%、粘度550Pa・s/23℃の液状ポリマーを得た。これを本発明の改質変成シリコーンCとする。

【0067】製造例4

製造例1と同様の装置と方法で、製造例1と同じポリオキシプロピレンジオールを用いて、NCO/OH = 1.0となるように製造例1で用いたイソシアネート化合物に代りに、γ-イソシアネートプロピルトリエトキシシ

ランを49.3部投入し、同条件で反応後、NCO含有率0.10%、粘度85Pa・s/23℃の液状ポリマーを得た。これを本発明の改質変成シリコーンDとする。

【0068】参考製造例1

製造例1と同様の装置で、製造例1と同じポリオキシプロピレンジオールを脱水後、50℃にてNCO/OH = 2.0となるように2.4-トルエンジイソシアネートを34.7部投入して、窒素気流下で80~90℃にて攪拌を継続しながら24時間反応させて、一旦NCO末端のウレタンプレポリマーを合成した(これを1工程とする)。翌日、このプレポリマーを一旦40℃まで冷却し、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン50.9部を配合し、更に攪拌を継続しながら24時間反応後、NCO含有率0.12%、粘度300Pa・s/23℃の液状ポリマーを得た。これを従来法による改質変成シリコーンEとする。

【0069】参考製造例2

参考製造例1と同じ方法にて、同じポリオールとジイソシアネートを用いて、一旦NCO末端のウレタンプレポリマーを合成した(これを1工程とする)。これを比較例1と同様に翌日一旦50℃まで冷却し、γ-メルカプトプロピルトリイソシアネートを62.6部配合し、攪拌を継続しながら24時間反応させたところ、NCO含有量が0.5%程度であったので、更に24時間反応を続けて、NCO含有率0.25%、粘度340Pa・s/23℃の液状ポリマーを得た。これを従来法による改質変成シリコーンFとする。

【0070】試験例1

上記で得られた各改質変成シリコーンA~Fを100gのガラスびんに詰め、密封シールを施した後に50℃のインキュベーターに収納し、貯蔵安定性試験を実施した。貯蔵安定性は、50℃×30日同条件で保管後、再び23℃となるように密封状態で放冷し、即座に粘度測定を実施した。結果を表7に示す。

【0071】

【表7】

改質変成シリコーン名	製造例1 A	製造例2 B	製造例3 C	製造例4 D	参考製造例1 E	参考製造例2 F
メチルシロキサン・ポリシロキサン Mn=10000, OHV=11.2	1000			1000	1000	1000
メチルシロキサン・ポリシロキサン Mn=4000, OHV=29.5		1000				
メチルシロキサン・ポリシロキサン Mn=1000, OHV=16.8			1000			
γ-イソシアネートトリメトキシシラン γ-イソシアネートジメトキシシラン 2, 4-ビス(イソシアネート) N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン	40.9	107.7	71.9	49.3	34.7 50.9	34.7 62.6
終点NCO含有率(%)	0.03	0.07	0.06	0.10	0.12	0.25
全反応時間 (時間) 工程数	8 1	8 1	8 1	8 1	48 2	72 2
初期粘度 (Pa・s/23℃) 50℃×30日後 (Pa・s/23℃)	210 210	76 140	550 1250	85 82	320 1050	340 1650
50℃×30日後の増粘率(%)	0	84	127	-4	228	385

【0072】全反応時間は、仕込みから取り出しまでの時間である。

【0073】増粘率=50℃×30日後の粘度値-初期粘度値/初期粘度値×100(%)

表7から次のことが判る。即ち、製造例1～4では従来法による方法(参考製造例1及び参考製造例2)に比べて、工程数が少なく遥かに短時間で合成でき、貯蔵安定性も良好であった。本発明のシリコーン系樹脂内、最も貯蔵安定性が優れるものは製造例1(改質変成シリコーン

20*ンA)及び製造例4(改質変成シリコーンD)であった。

【0074】また、改質変成シリコーンA～Fと硬化触媒(ジブチルスズジラウリレート)との混合物(配合割合は、前者:後者=100:2(重量比)である)を100gのガラスびんに詰め、上記と同様にして貯蔵安定性試験を実施した。結果を表8に示す。

【0075】

【表8】

改質変成シリコーン	A	B	C	D	E	F
ジブチルスズジラウリレート	2	2	2	2	2	2
初期粘度 (Pa・s/23℃)	330	95	760	103	420	440
50℃×30日後 (Pa・s/23℃)	630	350	ゲル	160	ゲル	ゲル
50℃×30日後の増粘率(%)	91	268	-	55	-	-

【0076】実施例1～4及び比較例1～2
上記で得られた各改質変成シリコーンA～F、硬化触媒(ジブチルスズジラウリレート)及びアミノ基置換アルコキシシラン類(N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン)の混合物(配合割合は、前者:後者=100:2:2(重量比)である)を100gのガラスびんに詰め、それぞれの接着剤を得

た。尚、例えば変成シリコーンAを用いた接着剤は変成シリコーン接着剤Aと表記し、改質変成シリコーンA～Fと改質変成シリコーン接着剤A～Fは対応するものとする。更に上記と同様にして貯蔵安定性試験を実施した。結果を表9に示す。

【0077】

【表9】

改質変成シリコン接着剤	A	B	C	D	E	F
ジブチルスズジラウリレート	2	2	2	2	2	2
アミノシラン	2	2	2	2	2	2
初期粘度 (Pa・s/23℃)	180	53	470	66	380	380
50℃×30日後 (Pa・s/23℃)	170	72	660	63	820	930
50℃×30日後の増粘率 (%)	-6	36	40	-5	115	145

【0078】試験例2

上記で得られた改質変成シリコン接着剤A～Fを用い、下記に示す方法でそれぞれの効果を確認した。

【0079】(i) 固着時間の測定：23℃、相対湿度50%の雰囲気にて300mm角（厚み3mm）のアルミ板に、25mm角（厚み10mm）に切り出した木片（アサダ材）の平面にそれぞれの接着剤を、接着層の厚みが0.2mm程度になるように塗布し、その木片をアルミ板上に圧着させて、どの程度の時間で固着できるかを測定した。尚、測定は1分毎に行い、指で動かして容易に動かなくなった時間を固着時間とした。

【0080】(ii) 初期接着強さの立ち上り時間の測定：23℃、相対湿度50%の雰囲気にて300mm角の合板に、それぞれの接着剤をバーコーターにて厚みが0.1mm程度となるように塗布し、直ちにゴロナ放電処理したポリエステル透明フィルム（厚さ50μ）をラミネートしてゴムロールで圧着し、そのフィルムに25mm巾の切り込みを入れて、ばね秤を用いて時間の経*

* 過と共に、その剥離強さを測定した。尚、測定は1分毎におこない最大強さが2kg・fを超えた時を終点とし、その時間を記録した。

【0081】(iii) 30分後の引張り剪断接着強さの測定：23℃、相対湿度50%の雰囲気にて長さ100mm、巾25mm巾、厚み5mmのアサダ材（木材）同士を用い接着面積が25mm×25mmで、接着層が0.2mm程度となるように各接着剤を片面塗布し、直ちに重ね合わせて密着させ、30分間放置し、その引張り剪断接着強さを測定した。測定時の引張り速度は5mm/分とし、試験片個数は5個で、それぞれの最大接着強さの平均値を接着強さとした。試験機器はオートグラフAG5000（島津製作所製）を用いた（単位N/cm²）。

【0082】結果を表10に示す。

【0083】

【表10】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
改質変成シリコン接着剤名	A	B	C	D	E	F
固着時間（分）	3	6	3	15	4	5
初期接着強さの立ち上り時間（分）	1	4	1	8	2	2
30分後の引張り剪断接着強さ (N/cm ²)	173	58	161	32	144	135

【0084】表10から明らかなように、製造例1～4で得られたシリコン系樹脂を用いた接着剤は、参考製造例1や参考製造例2で得られたシリコン系樹脂を用いた接着剤に比べて貯蔵安定性が優れていた。最も貯蔵安定性に優れ、ごく短時間で接着できるものは製造例1（改質変成シリコンA）の接着剤であった。

【0085】実施例5

製造例1で用いたポリプロピレングリオール（Mn=10000、OHV=11.2）を500部、製造例2で用いたポリプロピレントリオール（Mn=4000、OHV=29.5）を200部、製造例3のポリプロピレントリオール（Mn=10000、OHV=16.8）3

00部の混合ポリオールのOHV=16.5に対しNCO/OH=1.0となるようにγ-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン60.3部を投入し、製造例1と同じ方法でウレタン化反応を行い、NCO含有率=0.08%、粘度280Pa・s/23℃のシリコーン系液状ポリマーを得た。これを試験例1と同様に貯蔵安定性試験を行い、また実施例1～4と同様に接着剤として、試験例2と同様の試験を行った。

【0086】貯蔵安定性試験の結果、硬化触媒（ジブチルスズジラウリレート）を配合したときの増粘率は168%、硬化触媒（ジブチルスズジラウリレート）及びアミノ基置換アルコキシシラン類（N-（β-アミノエチル）-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン）を配合したときの増粘率は25%であった。また接着試験の結果は、実施例1の接着剤（改質変成シリコーンAを用いた接着剤）と同程度であった。